

SOFC mini-tubulares basadas en YSZ

R. CAMPANA***, A. LARREA*, R.I. MERINO*, I. VILLARREAL**, V.M. ORERA*

*Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón, Universidad de Zaragoza-CSIC, c/ Pedro Cerbuna 12, E-50.009, Zaragoza, Spain.

**IKERLAN-Energía, Parque Tecnológico de Álava, c/ Juan de la Cierva 1, 01510 Miñano, Álava, Spain.

La principal ventaja de las SOFC tubulares frente a las planares es el sellado de la cámara anódica y catódica a bajas temperaturas. Además la densidad de energía volumétrica de las pilas tubulares es inversamente proporcional al diámetro del tubo, que añadido a los tiempos cortos de encendido y apagado hacen que las mini-tubulares sean interesantes para usos de baja potencia.

Se han fabricado y caracterizado SOFC tubulares soportadas en ánodo de 3mm de diámetro y de 150 mm de longitud, 400 μ m de espesor, con electrolito de YSZ depositado por spray de 15-20 μ m. Los tubos de NiO-YSZ son producidos por prensado isostático. La caracterización eléctrica se ha realizado empleando H₂-Ar como combustible anódico (5, 10, 100%vol) y aire para el cátodo. Los cátodos empleados son pintura de Pt o capas de LSF (con YSZ o SDC) de entre 20-50 μ m. Los OCV medidos ajustan con la predicción prevista de la ley de Nernst lo que indica que las capas de YSZ son estancas al paso de gas. Las curvas I-V muestran una corriente eléctrica máxima próxima a 500mW/cm² operando a 850°C. También se han realizado medidas de impedancia compleja para determinar la resistencia de los diversos componentes de la pila.

Palabras clave: Pilas de Combustible de Oxido Sólido, YSZ, Cermet Ni-YSZ.

Mini-tubular YSZ based SOFC

Tubular SOFC have the advantage over planar SOFC of the low temperature sealing and more resistance to thermal shock. On the other hand the volumetric power density of tubular Fuel Cells goes with the inverse of the tube diameter which added to the faster warm-up kinetics makes low diameter tubular SOFC favorable for low power applications.

Anode supported tubular SOFC of 3mm diameter and 150 mm length with YSZ electrolyte were fabricated and tested by V-I measurements using H₂-Ar (5, 10, 100 vol%) as fuel and air for the cathode. The NiO-YSZ tubes of about 400 μ m thickness were produced by hydrostatic pressure and then coated with an YSZ film of 15-20 μ m. The electrolyte was deposited using a manual aerograph. After sintering either Pt paste or LSF (with YSZ or SDC) coatings of about 20-50 μ m thickness were deposited for the cathode. The OCV of the cells were excellent, very close to the expected Nernst law prediction indicating that there were not gas leaks. The maximum electrical power of the cell was near to 500mW/cm² at 850°C operation temperature. Complex impedance measurements of the cells were performed in order to determine the resistance of the different cell components.

Keywords: Solid Oxide Fuel Cell, YSZ, Ni-YSZ Cermet.

1. INTRODUCCIÓN

Las pilas de combustible de oxido sólido, SOFC (Solid Oxide Fuel Cell), son los dispositivos más eficientes que existen para la conversión de la energía química de los hidrocarburos en electricidad (1). El núcleo de una SOFC lo constituyen los electrodos y el electrolito cerámicos siendo habitualmente este último un conductor iónico de oxígeno que debe funcionar a alta temperatura, alrededor de 1000°C (2). La elevada temperatura de trabajo plantea muy importantes problemas en la tecnología de las SOFC entre ellos la imposibilidad de usar metales como colectores de corriente o interconectores, la necesidad de sellado a alta temperatura, la estabilidad termoquímica de las componentes y sus interfases, y el elevado peso e inercia térmica. Por ello tradicionalmente las aplicaciones de las SOFC han sido pensadas en el ámbito de los sistemas energéticos estacionarios. En la actualidad parte de

las investigaciones en SOFC se diversifican hacia el desarrollo de micropilas para aplicaciones portátiles. Se pretende bajar la temperatura de operación que idealmente sería de 550-650°C (3) con lo que se trataría de evitar gran parte de los problemas asociados a la operación a alta T y además aprovechar que estas micropilas serían pequeñas, ligeras, limpias e incluso más baratas que las de Litio (4). Para bajar la temperatura de operación es necesario disminuir el espesor del electrolito por lo que hay que soportarlas en el electrodo que no solo va a actuar como catalizador y colector de corriente y distribuidor de gases sino también como soporte estructural de la celda. Otra ventaja de este tipo de pilas además del aumento de potencia volumétrica, son los cortos tiempos de encendido y apagado, ya que apenas necesitan calentamiento y poseen una buena tolerancia al choque térmico, también permiten

diseños en los que pueden eliminarse los problemas de sellado de la cámara anódica y catódica. El mayor problema de estas pilas SOFC sigue siendo el conseguir una buena estabilidad bajo operación a la vez que un buen rendimiento energético. Para ello es necesario compaginar las composiciones de los distintos componentes, su microestructura y conseguir que las interfases estén libres de defectos e impurezas para que sean unas buenas interfases desde el punto de vista mecánico y electroquímico (5).

Nosotros hemos desarrollado las técnicas para obtener ánodos tubulares porosos de cermets de Ni-YSZ con espesores delgados de pared (300-500 μm), de pequeño diámetro (2-3mm) y hasta de 150mm de longitud. Un menor diámetro resulta en un aumento de la densidad de potencia volumétrica (6). Sobre estos cermets se depositan capas delgadas (10-20 μm) de YSZ y diferentes cátodos formando la celda que se ha caracterizado física y electroquímicamente estudiando su microestructura, porosidad, permeación y respuesta I-V.

2. FUNCIONAMIENTO DE LAS SOFC

En una SOFC alimentamos los productos de reacción en forma de gas, en nuestro caso H_2 en el ánodo y O_2 o aire en el cátodo, las reacciones se dan en los puntos triples de la interfase electrodo-electrolito, extendiéndose ésta hasta unas 10 μm hacia el interior del electrodo (7), dando H^+ en el compartimento anódico y O^{2-} en el catódico, normalmente el electrolito es un conductor de iones O^{2-} , y aislante electrónico, que transporta los iones hasta la zona de reacción anódica donde enlazan con el H^+ , dando vapor de agua y calor.

Como los reactantes deben llegar hasta esta zona de reacción, se hace necesaria una buena difusividad de especies gaseosas en los electrodos, el parámetro de la difusividad es el que gobierna la polarización por concentración, pérdidas que se dan a altas densidades de corriente cuando el consumo o utilización hace tender a cero la concentración de alguno de los reactantes. La expresión para la polarización por concentración en el caso de soporte anódico (8), viene dada por la ecuación:

$$\eta_{\text{conc}}^a = -\frac{RT}{2F} \ln\left(1 - \frac{i}{i_{\text{as}}}\right) + \frac{RT}{2F} \ln\left(1 + \frac{P_{\text{H}_2}^a i}{P_{\text{H}_2\text{O}}^a i_{\text{as}}}\right) \quad [1]$$

Donde R es la constante de los gases, T la temperatura, F la constante de Faraday, 2 es el número de electrones intercambiados en la reacción, P la presión, i densidad de corriente y i_{as} la densidad de corriente límite, que viene dada por la ecuación:

$$i_{\text{as}} = \frac{2Fp_{\text{H}_2} D_{\text{a(eff)}}}{RTl_a} \quad [2]$$

Donde l_a es el espesor del ánodo, y $D_{\text{a(eff)}}$ es el coeficiente de difusión efectivo del ánodo.

Los puntos triples o centros de reacción son los puntos en los que coinciden tres fases, conductor iónico, conductor electrónico y poro. La densidad de puntos triples está relacionada con la cinética del electrodo o lo que es lo mismo con la polarización de activación que se da a bajas densidades de corriente. La expresión para la polarización de activación

viene dada por la ecuación de Tafel [3].

$$\eta_{\text{act}}^c \approx a + b \ln i \quad [3]$$

Donde a y b son constantes.

Aumentando la densidad de puntos triples aumentaremos la cinética de nuestros electrodos, por lo tanto, para aumentar esta zona de reacción se intenta producir microestructuras muy finas en la zona funcional de los electrodos.

El electrolito ha de ser perfectamente estanco al paso de gas ya que de otra manera el OCV (Voltaje en Circuito Abierto) se vería reducido al disminuir la diferencia de presiones parciales de ambas cámaras, como predice la ecuación de Nersnt [4].

$$V_{\text{OCV}} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{a_{\text{H}_2} a_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}}}{a_{\text{H}_2\text{O}}}\right) \quad [4]$$

Donde E^0 es el potencial estandar de reacción y a_i son las actividades de los gases o las presiones parciales, considerando un coeficiente de actividad 1.

El electrolito es el componente que más contribuye a la polarización Ohmica, que viene dada por la ecuación:

$$\eta_{\text{Ohm}} = (\delta_e l_e + \delta_a l_a + \delta_c l_c + R_{\text{contact}}) \quad [5]$$

Donde δ_i es la resistividad y l_i el espesor de cada componente i.

En conclusión los requerimientos principales para los electrodos son una buena difusividad de especies gaseosas hasta la zona de reacción y una buena conductividad electrónica junto con una alta superficie de catalizador, mientras que el electrolito ha de ser lo más delgado posible e impermeable a los gases.

3. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

La pila SOFC que se describe a continuación es de geometría tubular y soportada en el ánodo. El ánodo es un cermet poroso de Ni-YSZ (ZrO_2 -8% mol Y_2O_3), El electrolito es de YSZ y como cátodo se empleó, LSF-YSZ ($\text{LaSr}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$), LSF-SDC ($\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_2$) o Pt alternativamente.

3.1 Reactivos y preparación de la celda.

En primer lugar se procedió a investigar, la fabricación de los tubos anódicos para lo cual se trabajó sobre las variables de cantidad y tamaño de poro y de metal. Estudia las condiciones de producción del precursor en verde y su sinterizabilidad, con el fin de conseguir buena permeabilidad, alta conducción eléctrica, buena capacidad catalítica y compatibilidad termomecánica con el electrolito.

Los cermets anódicos se obtienen a partir de la mezcla de óxido de circonita estabilizada con ytria, YSZ-YS (Tosoh) óxido de níquel, NiO (Aldrich) y almidón de maíz (Maizena) el cual actuará como generador de poro. El procedimiento de fabricación se esquematiza en la Figura 1. Debido a que el tamaño de grano del NiO comercial es muy dispar al de la YSZ se hace una doble molienda del NiO para mejorar el contacto

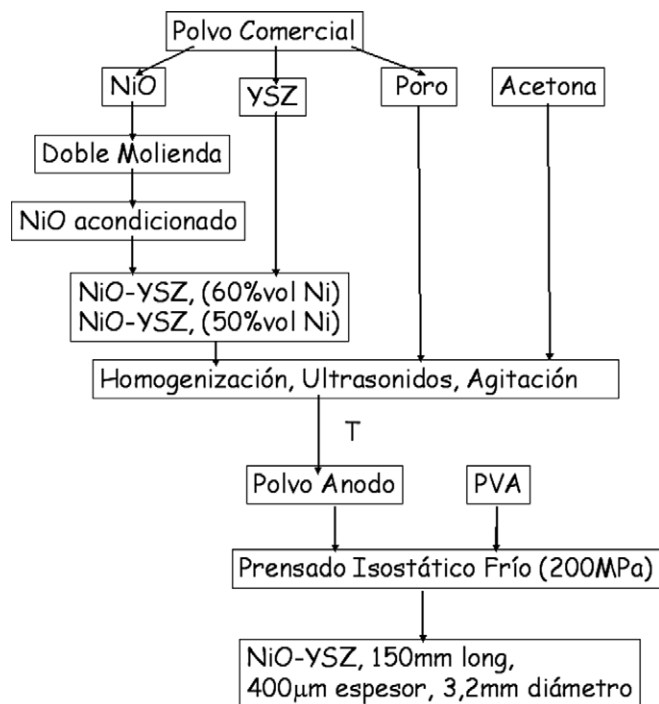


Fig. 1- Esquema de preparación y obtención de soportes de NiO-YSZ en verde.

entre las fases y evitar aglomerados de partículas de Ni. Una vez se igualan los tamaños de los productos de partida se procede a mezclarlos. La mezcla se realiza manteniendo una proporción del 50 o 60% en volumen de Ni metálico respecto a la YSZ, variando el contenido en generador de poro desde el 30 al 50% del volumen total. Se mezclan las cantidades correspondientes en un vaso de precipitados y se suspenden en acetona, a esta suspensión se le practican ciclos de agitación y ultrasonidos, para homogeneizar bien la mezcla e intentar romper posibles aglomerados, tras esto se pasa a un vidrio de reloj y se deja evaporando.

Los soportes cilíndricos se obtienen por prensado isostático en frío para ello nos ayudamos de un aglutinante orgánico diluido y la mezcla se compacta a 175 MPa durante 5 min, este tratamiento nos permitirá obtener soportes con una densidad en verde de aproximadamente el 40% de la teórica.

Sobre estos tubos en verde se depositó el electrolito de YSZ. La técnica empleada es la deposición por spray como se

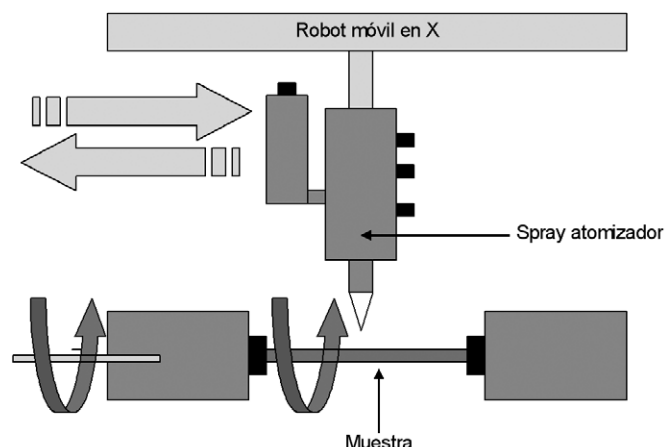


Fig. 2- Esquema de operación para la deposición de capas delgadas.

explica en la Figura 2. Hay que notar que para la suspensión de polvo se utiliza isopropanol, el cual hace de vehículo líquido en el transporte del polvo hasta la muestra. Además los espesores de la capa de YSZ se controlan por diferencia de pesada antes y después de depositarla.

Una vez sinterizado a 1350°C el conjunto de ánodo-electrolito (50% vol Ni) y 1400°C (60% vol Ni), se procede a la deposición de la capa de cátodo empleando la misma técnica. Los cátodos empleados son LSF-YSZ y LSF-SDC al 50% en peso de conductor iónico respecto al LSF. La mezcla de productos comerciales se homogeniza en molino de atrición durante dos horas, se evapora el disolvente y se suspende en isopropanol para depositar el espesor deseado. El cátodo se sinteriza parcialmente a 1100°C-1200°C en aire con objeto de conseguir una buena integración con el electrolito pero conservando su porosidad y conductividad eléctrica. También se ha empleado pintura de Pt como cátodo, que se curó a 900°C.

3.2 Técnicas de caracterización.

Los ánodos tubulares se caracterizaron microestructuralmente y funcionalmente. Para ello se utilizaron los tubos del 60% en vol de Ni, sinterizados a 1350°C durante 2 horas, y posteriormente reducidos a 800°C en atmósfera de H₂-Ar al 5%, durante 4 horas. Los ensayos de permeación a temperatura ambiente se han realizado conectando los soportes al extremo terminal de una línea de gases por la que circulamos He. Sellando el otro extremo del tubo se consigue registrar la tasa de fuga a través de la pared para diferentes valores de sobrepresión en el interior del tubo.

Para la determinación de la densidad de los soportes se han utilizado métodos geométricos, inmersión en agua y porosimetría de mercurio. Las medidas por inmersión han sido realizadas en muestras oxidadas, con forma de cilindros para asegurarnos que no se hagan burbujas en el interior del tubo, el equipo utilizado es un Mettler-Toledo PG 503-S.

También se les ha medido la densidad y el tamaño medio de poro generado en el proceso de reducción, por porosimetría de mercurio empleando un porosímetro AutoporeII 9220 Micrometrics.

Las micrografías electrónicas han sido realizadas en un SEM modelo Jeol 6400, dotado de un sistema de microanálisis INCA300 de Oxford Instruments. Las muestras se han observado tanto oxidadas como reducidas, en fractura o después de ser pulidas.

Para la observación de grietas y otros defectos de mayor tamaño se empleó una lupa Nikon

3.3 Caracterización electroquímica.

Para la realización de las medidas electroquímicas se pegaron al ánodo y al cátodo sendos colectores de corriente de malla de Pt conectando los contactos eléctricos del ánodo y del cátodo a una caja de potencia. Las medidas se realizan por 4 puntas, 2 para medir el voltaje y 2 para medir la intensidad. El procedimiento de medida es el de incrementar la corriente suministrada por la pila y registrar la caída de voltaje. Para poder realizar las medidas electroquímicas de las minipilas se ha procedido al diseño de un sistema de medida portátil, representado en la Figura 3, que nos permite emplear distintos gases de alimentación, ya que puede ser acoplado en cualquier instalación debido a sus pequeñas dimensiones. Se ha alimentado la pila con tres tipos de combustible: H₂-Ar

al 5%, H₂-Ar al 10% y H₂ al 100%, que se humidifica y se hace pasar por un medidor de flujo másico antes de conectarlo con la entrada de la pila mediante el uso de gomas de silicona. La pila se aloja en un horno, con carcasa metálica refrigerada con agua de 70mm de longitud, 65mm de diámetro, el diámetro interior del horno es de 8mm. La salida de gas se realiza conectando otro tubo de silicona a la extracción. Una caja metálica hace que las conexiones eléctricas empleadas en las medidas electroquímicas queden perfectamente fijas.

Además de la caracterización I-V, se han hecho medidas de impedancia compleja para separar las contribuciones de los electrodos y del electrolito, para ello se ha empleado un analizador de impedancias Solartron 1260A y el interfaz Solartron 1286.



Fig. 3- Fotografía que muestra la instalación de medida.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Caracterización física.

Siguiendo los procedimientos descritos en el apartado anterior se han fabricado tubos de cermet porosos de Ni-YSZ con las composiciones que se dan en la Tabla 1. Todos ellos muestran buenas propiedades mecánicas con ausencia de grietas y suficiente resistencia como para poder ser manipulados sin prestar especiales cuidados. Las dimensiones de los tubos obtenidos son 2,4 mm de diámetro interno, 150 mm de longitud y 400μm de espesor. La uniformidad del espesor de la pared se puede apreciar en la fotografía óptica de la Figura 4.

La permeación de los tubos del cermet Ni-YSZ fue medida tal como se indicó en el apartado anterior constatando la ausencia de grandes poros o grietas. Del cociente entre el flujo másico y la diferencia de presión se obtiene la permeabilidad

TABLA 1. COMPOSICIONES EMPLEADAS.

PILA	%V Ni-%V YSZ-%V Poro	%P YSZ	%P NiO	%P Generador Poro
50-30-LSF-SDC	35-35-30	33,78	64,85	1,37
50-30-LSF-YSZ	35-35-30	33,78	64,85	1,37
60-35-Pt	39-26-35	25,08	72,11	2,81
60-40-Pt	36-24-40	24,47	70,38	5,15
60-45-Pt	33-22-45	23,80	68,42	7,78
60-50-Pt	30-20-50	23,03	66,22	10,75

que se representa en la Figura 5 en función de la porosidad de las muestras medida por porosimetría de mercurio.



Fig. 4- Micrografía óptica que muestra el aspecto de la sección trasversal de un cermet de Ni-YSZ utilizado como ánodo de la celda.

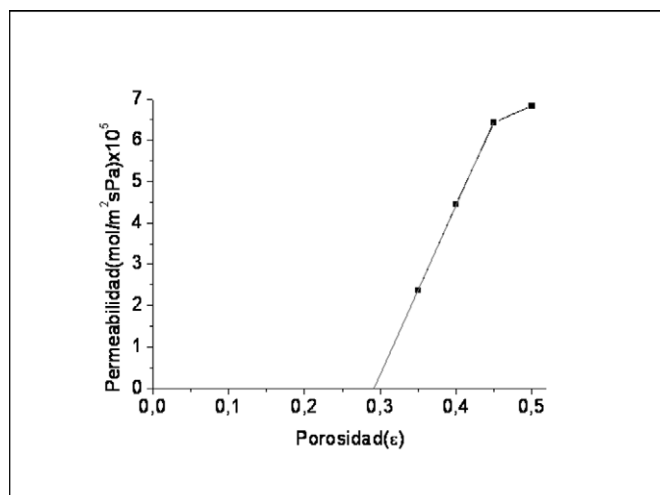


Fig. 5- Representación de la permeabilidad en función de la porosidad.

Como se ve en la figura 5 la permeabilidad llega a un valor de saturación a partir del cual ésta no sigue aumentando a pesar de aumentar la porosidad. Este valor de porosidad óptimo es muy próximo al 50% de poro. Además vemos que el valor mínimo de porosidad para obtener la tasa mínima de permeabilidad es el del límite de percolación, aproximadamente un 30% de poro. Además se ha comprobado experimentalmente que la permeación es independiente de la sobrepresión en el interior del tubo. Esto nos indica que el transporte dominante es el Knudsen, debido a colisiones con las paredes de los poros. Aplicando la ecuación que nos da la permeabilidad de gases a través de medios porosos (9).

$$F = \frac{4}{3} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{\epsilon r}{L \tau \sqrt{RTM}} + \frac{\epsilon r^2}{8L \tau \mu RT} P \quad [6]$$

donde F es la permeabilidad, P la presión ε la porosidad, r el radio de poro, L el espesor de la membrana, μ la viscosidad del gas y M la masa molecular, R la constante de gases, T la temperatura y τ la tortuosidad. Tomando el término

independiente de la P hallamos la tortuosidad. Como se observa en la Figura 6 se obtienen valores de tortuosidad del cermet anódico entre 2 y 5, valores que ajustan muy bien con los resultados reportados para los mejores cermets empleados en las SOFC que van de 1 a 20, (2).

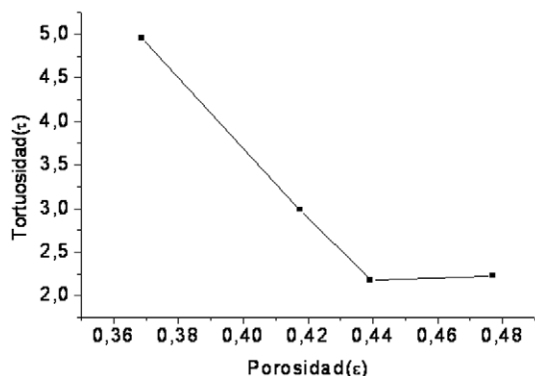


Fig. 6- Representación de la tortuosidad en función de la porosidad del soporte.

En la Figura 7 damos un detalle de la microestructura en la que se puede observar la capa impermeable de electrolito YSZ depositada que tiene un espesor constante de $20\mu\text{m}$ y está perfectamente adherida al cermet anódico poroso. También se aprecia la capa catódica de LSF-YSZ porosa depositada sobre ella.

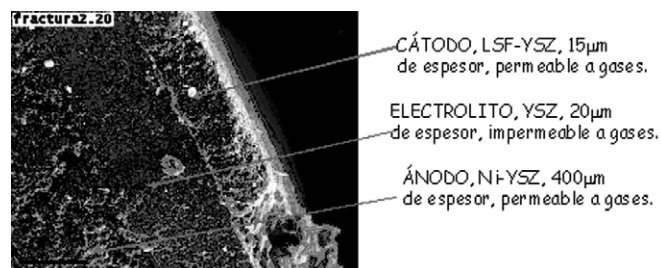


Fig. 7- Fotografía SEM de una sección transversal de la pila 50-30-LSF-YSZ.

4.2 Caracterización electroquímica.

Las celdas se han caracterizado electroquímicamente en función de la temperatura y la presión parcial de combustible. Como ejemplo de los resultados obtenidos en la caracterización electroquímica de las celdas presentamos las medidas realizadas a 850, 800 y 750°C en una celda con ánodo con un 40% de poro respecto al volumen total y 60% en vol de Ni respecto a la fase sólida. El electrolito de YSZ es de $15\mu\text{m}$ de espesor y utilizamos Pt como cátodo.

Para la caracterización electroquímica de la capa de electrolito YSZ depositada por spray, se procede a la medida de los voltajes en circuito abierto que sigue la tendencia dada por la ecuación de Nernst, ecuación [4], alimentando con diferentes mezclas de H_2 -Ar en el ánodo y aire en el cátodo.

En la Tabla II damos los valores de voltaje en circuito abierto calculados mediante la ecuación [4] y medidos experimentalmente a diferentes temperaturas y diversas presiones parciales de combustible. Como se observa, los

TABLA II. COMPARATIVA ENTRE OCV TEÓRICO Y EXPERIMENTAL PARA DIFERENTES ALIMENTACIONES Y TEMPERATURAS, MEDIDOS EN LA PILA 60-40-PT.

% vol H_2	T ($^\circ\text{C}$)	OCV Teórico	OCV Exp
100	850	1.09	1.10
100	800	1.10	1.10
100	750	1.11	1.11
10	850	0.98	1.00
10	800	0.99	1.00
10	750	1.01	1.01
5	850	0.95	0.95
5	800	0.96	0.96
5	750	0.98	0.98

voltajes en circuito abierto medidos, ajustan perfectamente con lo predicho por la ecuación de Nernst, por lo que podemos concluir que las capas de YSZ depositadas son perfectamente estancas. Hay que notar que en todos los casos la humidificación del combustible es del 3% en volumen.

En la Figura (8) se representan los diagramas de Espectroscopia de impedancias (IS) para la pila 60-40-Pt a 850, 800 y 750°C . El tamaño del arco de baja frecuencia decrece a medida que aumentamos la temperatura, como también lo hace el corte con el eje de abscisas a altas frecuencias. Por lo tanto, tanto la caída Ohmica (arco de alta frecuencia HF) como los procesos de difusión y activación en los electrodos dominantes (arco de baja frecuencia LF) están activados térmicamente.

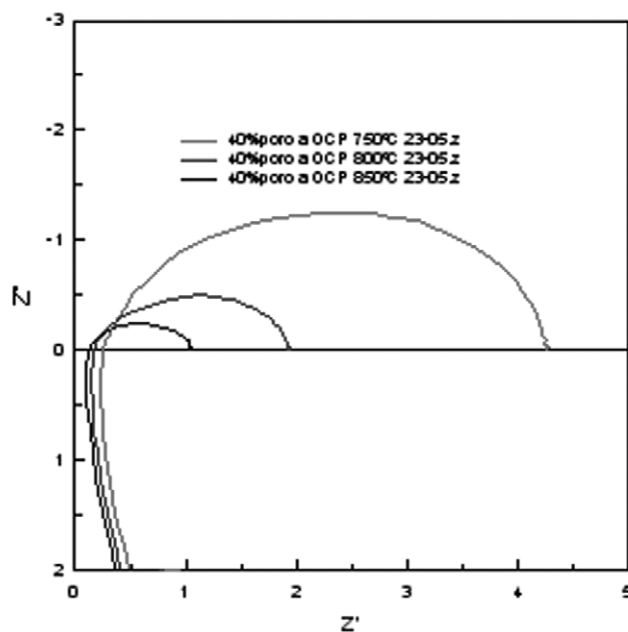


Fig. 8- Diagrama de Nyquist para la Pila 60-40-Pt, medidos a 850, 800 y 750°C , desde 0,1 a 10^6 Hz. Con alimentación de 100% de H_2 humidificado al 3% en el ánodo y aire en el cátodo.

Para extraer datos precisos de resistencia ohmica (R), se ha analizado el diagrama de impedancias con el programa Z-View utilizando un circuito modelo que incluye una L parásita del equipo (10^{-6} H) en serie con la R y el paralelo de $R//CPE$ que representa todos los procesos de los electrodos. Los valores de R no son dependientes de los detalles del ajuste del arco de baja frecuencia, y se recogen en la Tabla III.

De la Tabla III podemos concluir que la contribución de la capa de electrolito depositada es pequeña, menor que $0,1\Omega\text{cm}^2$ a 850°C .

TABLA III. RESISTENCIAS ÓHMICAS ESPECÍFICAS EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA.

Temperatura(°C)	R Ohmica(Ωcm^2)
850	0,0935
800	0,141
750	0,223

En la Figura 9 se muestran las Curvas I-V para esta pila con un cátodo de 1cm^2 de Pt. En ella puede verse como las curvas presentan tres regiones bien diferenciadas, una primera región a bajas corrientes donde domina la polarización por activación, la cual se relaciona con la cinética de los electrodos, una segunda región en la que la polarización dominante es la ohmica y una tercera en la cual la polarización dominante es la de concentración (transporte de gases). Hay que notar que las medidas han sido realizadas con dos alimentaciones diferentes al 10% de H_2 -Ar y al 100% de H_2 . Como es esperable de la ecuación [5], nos encontramos con que la región de polarización por concentración aparece a menores intensidades de corriente al diluir la alimentación un orden de magnitud. Además hay que notar el efecto de la dilución de la alimentación en una disminución en el OCV de la curva que sigue la relación de Nernst, dada por la ecuación [4].

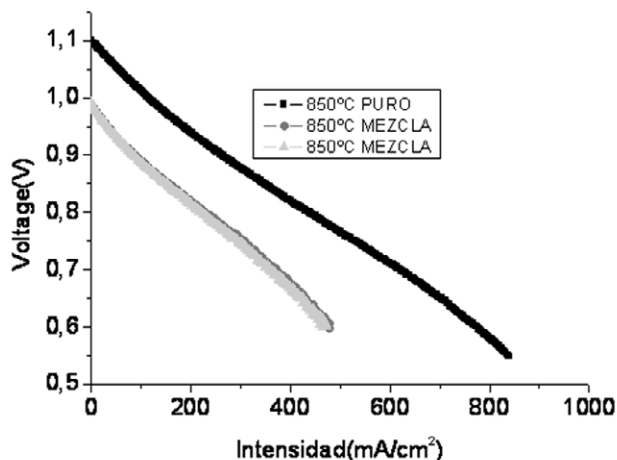


Fig. 9- Curva I-V para la pila 60-40-Pt, el gas de alimentación es H_2 al 10% (mezcla) y 100% (puro) humidificados al 3% en el ánodo y aire en el cátodo. Se han representado dos medidas consecutivas a 850°C con mezcla para ilustrar que la pila no ha sufrido deterioro en sus prestaciones.

En la Figura 10 representamos la potencia obtenida con un cátodo de 1cm^2 de superficie en una pila 60-40-Pt a 850°C con diferentes composiciones de combustible. La potencia producida en la Pila se mantuvo sin variación durante varios ciclos de medida y más de 100 horas de operación.

De momento solo se han realizado medidas con cátodos de materiales compuestos, utilizando combustible diluido. Éstas se muestran en las Figuras 11 y 12 donde observamos que las potencias obtenidas para los cátodos compuestos son del orden de $200\text{mW}/\text{cm}^2$ medido con H_2 al 5%, lo que indica que empleando una alimentación del 100% de H_2 se esperaría una mejora, extrapolando los resultados obtenidos en la celda con cátodo de Pt, en un factor 2 aproximadamente.

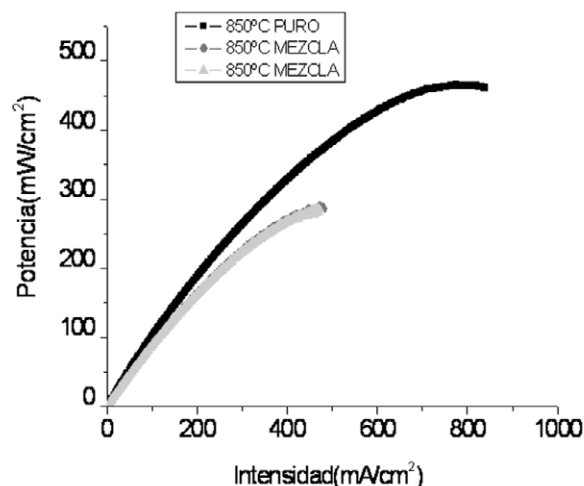


Fig. 10- Representación de las densidades de potencia logradas en función de la densidad de corriente, para la pila 60-40-Pt, el gas de alimentación es H_2 al 10% (mezcla) y 100% (puro) humidificados al 3% en el ánodo y aire en el cátodo. Se han representado dos medidas consecutivas a 850°C con mezcla para ilustrar que la pila no ha sufrido deterioro en sus prestaciones.

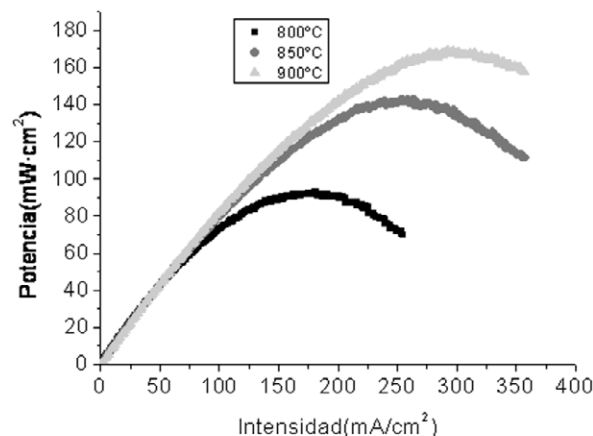


Fig. 11- Curva de potencia para la pila 50-30-LSF-SDC, el gas de alimentación es H_2 -Ar al 5%, humidificado en el ánodo y aire en el cátodo.

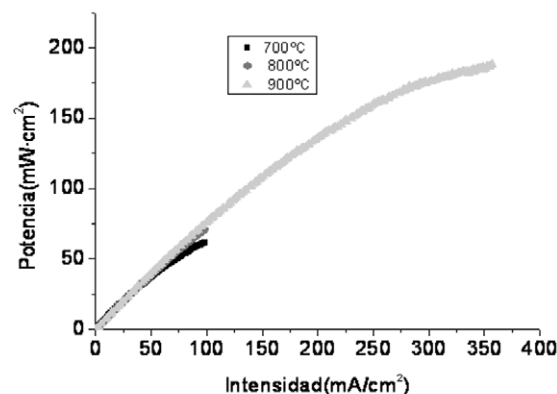


Fig. 12- Curva de potencia para una pila 50-30-LSF-YSZ, el gas de alimentación es H_2 -Ar al 5%, humidificado en el ánodo y aire en el cátodo.

5. CONCLUSIONES

Hemos acondicionado los óxidos comerciales de partida hasta optimizarlos para el proceso de prensado isostático en frío, y optimizado la composición de los mismos para obtener soportes tubulares de NiO-YSZ con diferentes porosidades, hasta 150mm de longitud, 400 μ m de espesor y 2,4mm de diámetro interno.

Mediante reducción obtenemos tubos de cermets porosos con tasas de permeación del orden de 10⁻⁵ mol/m²sgPa y bajos coeficientes de tortuosidad (2-5)

Depositamos capas finas de YSZ (10-20 μ m) por spray con control del espesor, perfectamente estancas al paso de gas y con una contribución óhmica mínima (0,1 Ω cm² a 850°C) que se sinterizan junto con el soporte. Sobre ellos se depositan los diferentes cátodos para construir así celdas tubulares a las que se añaden los colectores de corriente y los conectores.

El horno de medida, el diseño y obtención de las minipilas permite el testeo electroquímico evitando el uso de sellos cerámicos y el empleo de distintos gases de alimentación.

Las potencias obtenidas, 500mW/cm² empleando Pt como cátodo y H₂ al 100%, hacen prever que las potencias empleando cátodo composite y alimentación de H₂ al 100% dupliquen los 200mW/cm² obtenidos hasta la fecha empleando H₂ al 5%.

Las minipilas han sido medidas durante más de 100h con pérdidas en el rendimiento menores del 1%.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido realizado con la financiación de los proyectos: Mat2006-13005-C03-01, CEN 20071018, CIT-120000-2007-50. También se agradece la concesión de una beca predoctoral a la Fundación de Centros Tecnológicos Iñaki Goenaga.

BIBLIOGRAFÍA

1. N.Q. Minh, Ceramic Fuel Cells, J. Am. Ceram. Soc. 76 (3) 563– 588 (1993).
2. S.C. Singhal, K. Kendal, High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamental, Design and Applications, (Eds.) Elsevier, pp. 15–55 (2003).
3. E. Ivers-Tiffée, A. Weber, D. Herbstritt, Materials and technologies for SOFC-components J. Eur. Ceram. Soc, 21, 1805-1811 (2001)
4. B. C. H. Steele, A. Heinzel, Materials for fuel-cell technologies, Nature, 414, 345-352.
5. S. M. Haile, Fuel cells materials and components, Acta Materialia 51, 5981-6000, (2003)
6. T. Suzuki, T. Yamaguchi, Y. Fusishiro, and M. Awano, Improvement of SOFC performance using a microtubular, anode supported SOFC J. Electrochem. Soc, 153 (5), 925-928, (2006)
7. C. W. Tanner, K-Z. Fung, and A. V. Virkar, The Effect of Porous Composite Electrode Structure on Solid Oxide Fuel Cell Performance J. Electrochem. Soc. 144, 21-30 (1997).
8. J. W. Kim, A. V. Virkar, K. Z. Fung, K. Mehta, and S. C. Singhal. Polarization Effects in Intermediate Temperature, Anode-Supported Solid Oxide Fuel Cells, J. Electrochem Soc, 146 (1) 69-78 (1999).
9. R. E. Treybal, Mass transfer operation 3^a ed. Ed. McGraw-Hill (1980)

Recibido: 31.07.07

Aceptado: 20.12.07

